

#2

DOCKET NO.: 265095US2XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Keiji UMEDA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/09449

INTERNATIONAL FILING DATE: July 25, 2003

FOR: WATER-SOLUBLE KERATIN DERIVATIVE AND USE THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-215944	25 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/09449. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

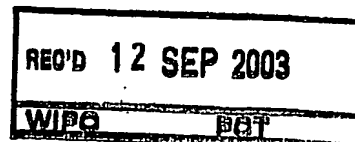
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

10/522336
PCT/JP03/09449 #2
Rec'd PCT/PTO 25 JAN 2005
25.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 5 9 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 5 9 4 4]

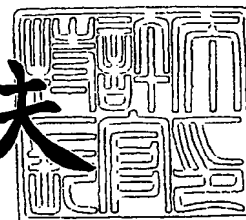
出 願 人 有 限 会 社 梅 田 事 務 所
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 029906P
【提出日】 平成14年 7月25日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08H 1/06
C09K 3/00
C09K 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市南大谷 1 3 9 8 - 8

【氏名】 梅田 圭司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都世田谷区玉堤 1 丁目 1 5 - 3 2 - 5 0 6

【氏名】 名達 義剛

【発明者】

【住所又は居所】 北海道恵庭市恵み野北 2 丁目 3 - 3

【氏名】 坂井 勝信

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県松戸市大金平 4 丁目 3 2 6 - 4

【氏名】 野上 幸隆

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市浦和仲町 3 - 2 - 1 - 4 0 4

【氏名】 須藤 政彦

【特許出願人】

【識別番号】 599046254

【氏名又は名称】 有限会社梅田事務所

【代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053327

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水溶性ケラチン誘導体及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 家禽類の羽毛を以下の加工工程、

(1) アルカリによる脱硫及び水溶化反応工程、

(2) 水溶性主成分の分離工程、

により得られる、又は引き続き、

(3) 高エネルギー波照射工程、

によって得られる、水溶性ケラチン誘導体。

【請求項 2】 分子量が 5 k D a から 5 0 k D a である請求項 1 記載の水溶性ケラチン誘導体。

【請求項 3】 1. 1 % 以上の濃度のアルカリを羽毛重量に対して少なくとも 2 重量 % 使用する請求項 1 及び 2 記載の水溶性ケラチン誘導体。

【請求項 4】 高エネルギー波として U V C を主たる線源として使用する請求項 1、2 及び 3 記載の水溶性ケラチン誘導体。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 及び 4 の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含む高エネルギー波吸収剤。

【請求項 6】 請求項 1、2、3 及び 4 の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含む発光材料。

【請求項 7】 請求項 1、2、3 及び 4 の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含む材料耐候性改善剤。

【請求項 8】 請求項 1、2 及び 3 の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含む撥水剤。

【請求項 9】 高エネルギー波が紫外線及び電子線である請求項 5 記載の高エネルギー波吸収剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大量に産生されている天然蛋白質資源の合目的な形状変換及び形質

変換技術の創出と当該改変蛋白質の新規機能性の解明による新規用途の創出に関する。

更に詳しくは、鳥類、特に家禽類の廃羽毛の形状変換及び形質変換技術の開発と形状・形質変換羽毛の機能性の探索、そしてその新規用途の創出に関する。

【0002】

【従来の技術】

鶏肉及び鶏卵の生産の副生物としての家禽羽毛の産生量に関しては、公式的な統計数字は存在しないが、世界有数の鶏肉生産メーカーの内部資料に基づく試算によれば、米国の年間副生量は200万トンに上り、この算定ベースに従った日本の副生量は15万トンと試算される。

日米ともに、鶏肉生産の副生羽毛は、その高い集積度故に、内蔵類その他副生物とともにレンダリング処理によって大部分フェザーミールに加工されるが、鶏卵生産の副生羽毛は、その低い集積度故に、大部分は産廃処理されている。

フェザーミールは、高い供給安定性とその高い蛋白価及び廉価性にも係わらず、飼料用蛋白素材として最も価値の低いものと評価されて来ている。家畜にとっての難消化性と必須アミノ酸の欠落がその主因である。

このような背景から、近年、家禽類羽毛の形状変換、主として微細化、技術の開発が行われ、羽毛本来の保温性（そして断熱性）や撥水性を利用する試みがなされて来た。しかしながら、高い製品価格とこれに見合うバルク需要の創出不能と言うジレンマに陥って、未だにその打開策を見出し得ずにいるのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、家禽類羽毛の、費用対効果の高い形状変換及び形質変換技術を開発し、よって羽毛本来の既知特性及び未知の潜在化特異性を活かした、新規なバルク需要を創出する事を意図するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

渡り鳥の飛翔環境の解析とその思考実験から、鳥類の羽毛には、保温・断熱、軽量化、防水等の既知の機能以外に、未知の「高エネルギー波照射耐性」を潜在

化させているという予測に至り、これを標的機能として先ず、該標的を顕在化させるための羽毛の形状・形質変換技術について鋭意研究を重ねた結果、アルカリによる羽毛の脱硫と水溶化及びその生成物に対する高エネルギー波照射処理、によって目標を達成出来ることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

当該課題は、本発明による下記ステップの技術的手段によって解決される。

(1) 家禽類の羽毛の、a) アルカリによる脱硫及び水溶化反応工程、b) 水溶性主成分の分離工程、による、又は引き続く、c) 高エネルギー照射処理工程、による水溶性ケラチン誘導体への変換。

(2) 分子量が5 k D a から5 0 k D a の範囲の(1)記載の水溶性ケラチン誘導体への変換。

(3) 濃度1. 1 %以上のアルカリを羽毛重量に対して少なくとも2 %含有する水溶液で羽毛を処理する(1)及び(2)記載の水溶性ケラチン誘導体への変換。

。

(4) 高エネルギー波としてU V Cを主たる線源として使用する(1)、(2)、(3)及び(4)記載の水溶性ケラチン誘導体への変換。

(5) (1)、(2)、(3)及び(4)の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含有する高エネルギー波吸収剤。

(6) (1)、(2)、(3)及び(4)の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含有する発光材料。

(7) (1)、(2)、(3)及び(4)の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体含有する材料耐候性改善剤。

(8) (1)、(2)及び(3)の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含有する撥水剤。

(9) (1)、(2)及び(3)の何れかに記載の水溶性ケラチン誘導体を含有する防錆剤。

(10) 高エネルギー波が紫外線及び電子線である(5)記載の高エネルギー波吸収剤。

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】

本発明の原料は、鳥類の羽毛、好ましくは家禽類の羽毛である。家禽類には、食肉用ブロイラー、産卵鶏、アヒル、カモ、等があるが、ブロイラー及び産卵鶏が好適なものとして挙げられる。

羽毛は、家禽類羽毛に加え、水鳥のダウンも好適なものとして挙げられる。家禽類羽毛は、食鳥及び廃鶏処理場で副生時に、鮮度の良い状態で直ちに採取し異物除去後洗浄、細断し、圧縮梱包して冷暗所で貯蔵するのが好ましい。羽毛には、金属イオン吸着能、吸油能、易酸化性、等があるので、その取扱と処理には細心の注意が必要とされる。

【0006】

原料羽毛のアルカリ水溶化において、原料羽毛は、細断済みのものが好ましく、更に、細断後にダウン部と芯部を分別して、別々にアルカリ処理に供することも出来る。原料羽毛の仕込み量は、アルカリ処理が無理なく行える範囲であれば良く、単回投入であれば処理液に対し5～20%、間欠投入であれば、この限りではない。アルカリは、水溶性であれば何でも良いが、苛性ソーダが好適である。反応終了液からの脱塩を回避することを目的に、水不溶性アルカリ、例えば水酸化カルシウム、活性白土、イオン交換樹脂、などを用いることも出来る。

【0007】

アルカリ処理条件は、原料羽毛の主成分であるケラチンに異常反応を惹起させない範囲であれば良く、アルカリ所要量は羽毛重量比2～15%、好ましくは4～10%である。反応温度は、室温から蛋白質の熱変性温度、例えば80℃以下、好ましくは20～70℃で、アルカリ濃度は、局所的な強アルカリ状態を回避出来る範囲であれば良く、1.1～20%である。不均一反応系故、反応方法は、アルカリ水溶液と不溶性羽毛とが効率的に接触できる方式であれば良く、バッチ式でも連続式でも良い。処理時間は、異常に長時間でない限り羽毛が溶解する迄で良い。必要に応じて、該液を常法によって、脱色そして、又は脱臭処理を行う。

該処理終了後、冷却下で残存水溶性アルカリを適宜の酸、好ましくは塩酸で中和後膜処理によって脱塩及び低分子量画分をカットし、不溶性アルカリを用いた

場合にはそのまま、常法により濾過する。尚、当該生成物は分子量10万以下のオリゴケラチンであり、本発明の目的から、分子量は5kDa～50kDaであることが好ましい。

【0008】

該中和処理液及び膜処理液を常法により濃縮し、適宜の方法で乾燥して「水溶性ケラチン誘導体I」粉末を得る（以下、「MFP」と略記）。

一方、上記処理液の適宜な濃度、1～20%、好ましくは2～10%の水溶液を所定のUV（好ましくはUVC）照射反応器に仕込み、適宜の照射強度で、攪拌しながら80℃以下の適宜の温度で、2～100時間反応させる。

このUV照射終了液を、必要に応じて市販膜で、副生低分子化合物、分子量一万、好ましくは5千以下、を除去する。該終了液及び膜処理液を、所定濃度まで常法により濃縮し、「水溶性ケラチン誘導体II」水溶液製剤とする（以下、「UVP」と略記）。又、「水溶性ケラチン誘導体II」粉剤は、所定濃度液を、常法により蒸発乾固、又は噴霧乾燥、乃至は凍結乾燥して調製する。

かくして得られる改変・改質羽毛、「水溶性ケラチン誘導体I」（MFP）及び「同II」（UVP）は、各種の実験事実から、分子量が数十kDaのオリゴβケラチン誘導体で、多重複合化環状構造体と推定される。

該オリゴβケラチン誘導体は、目的とする高エネルギー波耐性の他に、高エネルギー波吸収性、加水分解耐性、蛋白分解酵素耐性、両親媒性、重金属捕捉性等の多様な機能性を有する。

これらの多様な機能性から、該誘導体は、高エネルギー波吸収剤として、例えば、UVケア用品（スキンケア及びヘアケア用トイレットリー及び化粧品、肌着等の衣料品、洗濯助剤）、各種材料の耐候性改善用（プラスチック安定剤、塗料添加剤、インク添加剤、製紙添加剤、等）、両親媒性を有することから、撥水剤、防錆剤、界面活性剤、発泡剤等の添加剤用、及び高エネルギー波を吸収して蛍光を発光する機能から各種発光材料の基材用として有用と思われる。

【0009】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実

施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

(水溶性ケラチン誘導体 I (MF P) の製法)

1 原料とその前処理法

成鶏処理場で副生する産卵鶏羽毛を通常の脱毛ラインから直接、鮮度良く採取して狭雑物を除去し、羽毛を超音波洗浄装置で適宜な温度・時間で洗浄した後、場合により細断機でカットして、脱水して密封梱包後、冷暗所に保存したものを原料として使用する。

【0010】

2 羽毛のアルカリ処理法

1) アルカリ反応法

4% NaOH水溶液 1 kg に脱水羽毛 200 g (乾物重量 100 g) を加え、室温で攪拌する。羽毛がダウン状になった後、該反応液を加温して 70℃ に保持し、ダウン及び芯部が完全に溶解するまで 5 時間程度攪拌を続ける。

2) 反応液の処理法; 中和

アルカリ反応終了後、冷却しながら 1 N 塩酸を滴下して、残存アルカリ及び硫化物を中和する。この時、副生する硫化水素を、アルカリ中にトラップする。尚、反応液中に残存する硫化水素は、硫化水素トラップ剤を加え、加熱して完全に除去する。

【0011】

3) 中和処理液の濾過法

セライトを濾過助剤に使用し、常法により吸引濾過した。

4) 脱塩・分取

濾液を以下の様に限外濾過し、分子量 1 万以下、1 万以上 5 万以下、5 万以上の 3 フラクション、各々の収量比 2 : 7 : 1、に分別・分取された。

・使用装置 : アドバンテック東洋 (株) 製

攪拌型ウルトラホルダー UHP-90K

使用フィルター UK-10 (分子量 1 万以下の物質を透過)

UK-50 (分子量 5 万以下の物質を透過)

・ 操作 : マニュアル通り

【0012】

5) 濃縮・乾燥

各フラクション毎にロータリーエバポレーターで適宜に濃縮し、市販装置で凍結乾燥に供した。1万～5万のフラクションの乾燥収量は49g（原料からの収率は49%）であった。

6) MFP（分子量1万～5万）の特性値の測定

(1) 分子量分布の測定 ; 水系GPC法

下記の装置を使用して、標準蛋白質（下記）と対比させてMFP（1万～5万の限外濾過膜により調製）の相対分子量（kDa）分布を測定した。

結果は、9.6kDa及び10.8kDaにメインピークが測定された。チャートを図1に示した。

・ 装置 HPLC装置 : 東ソー（株）製 CCPM-II

カラムオープン: 東ソー（株）製 CO-8020 (30℃)

検出器 : 東ソー（株）製 SD-8022

データ処理装置: ジーエルサイエンス（株）製 Vstation Ver.1.65

・ カラム : Shodex Asahi Pak GF310 HQ (8mmφ×300mm)

適用分子量範囲; ~50,000

・ 標準蛋白質 : 1,350 ~ 67,000の分子量範囲の5種の蛋白質 (BIO-RAD Filtration Standard)

・ 測定条件

バッファー : リン酸水素2ナトリウム 0.1m/l

同 pH : 9.04 (無調整)

流速 : 0.5ml/min

検体液注入量 : 20μl

測定時間 : 60min.

【0013】

(2) アミノ酸組成 : 自動アミノ酸分析装置を使用して測定

原料羽毛には含まれていないランチオニンが多く、反面、羽毛に多く含まれて

いるシスチンが激減しているのが特徴で、アルカリによるシスチンの脱硫黄反応によりランチオニンが生成していることを示している。結果は表1に示した。

【0014】

【表1】

Amino acid	M F P	羽毛 (羽枝部)
Lysine	0.9	1.0
Histidine	0.1	0.4
Arginine	3.8	6.5
Tryptophan	0.1	0.3
Asparatic acid	6.7	6.1
Glutamic acid	11.9	10.1
Serine	6.8	11.4
Threonine	2.5	5.3
Tyrosine	2.5	1.8
Glycine	7.7	5.2
Alanine	4.5	3.6
Valine	6.4	7.2
Isoleucine	4.1	5.0
Leucine	8.3	7.5
Phenylalanine	5.5	5.0
Proline	10.5	11.0
Cystine	1.2	9.6
Methionine	0.8	1.1
Lanthionine	4.8	0
合 計	89.1	98.1

【0015】

(3) UV吸収能

検体水溶液を所定の石英セル（光路長1cm）に入れ、吸収能を市販の紫外線分光光度計の吸収スペクトルから求めた。その結果を以下に示す。各波長の吸収能は、紫外線を90%カットする検体濃度で表示してある。尚、対照として、牛血清アルブミン（結晶）を測定に供した。

【0016】

【表2】

UV 波長	A (365nm)	B (312nm)	C (254nm)
対 照 (albumin)	20.8	6.2	0.4
濃 度 (wt/v %)	1.2	0.5	0.1

【0017】

尚、低分子量画分（2の4）でフィルターUK-10を透過したフラクション）のUV吸収能を測定した結果を以下に示す。

【0018】

【表3】

UV 波長	A (365nm)	B (312nm)	C (254nm)
対 照 (albumin)	20.8	6.2	0.4
濃 度 (wt/v %)	2.3	1.0	0.15

【0019】

当該画分には、その水系GPCスペクトル（図1下段）から、10.4 kDa及び9.1 kDaにメインピークがあり、可成りのMFP画分の混入が認められる。従って、当該低分子量フラクションの上記UV吸収能は、大部分、混入MFPの寄与と考えられ、6 kDa以下の低分子量画分のUV吸収能は低いものと判断される。

【0020】

(4) IR吸収スペクトル

図2に、KBr加圧成形片のIRチャートを示した。

(5) 耐熱特性：示差熱分析

200℃以上の耐熱性がある。図3にチャートを示した。

(6) 融点／分解点；示差熱分析チャートから求めた。

原料の羽は、融点約235℃、分解温度275℃に対して、融点が200℃、分解温度は229℃を示す。

【0021】

(7) 溶解特性

水には極めて良く溶ける。油（中性植物油脂）にも僅かに溶け、両親媒性を有する。

(8) アルカリ耐性

MFP粉末の10%1NNaOH水溶液を70℃で95時間加熱したが、UV吸収能はUV-A、-B及び-Cとも全く低下せず、HPLCスペクトルにも大きな変化が認められなかった。図4に吸収能を、及び図5にはチャートを示す。

－ HPLC測定条件

装置本体 : HITACHI HPLC System ; ポンプ L-6200、
検出器 UV-VIS L-4250
カラム : Superdex 200 HR 10/30 (Pharmacia)
測定条件 : 流速 0.5 ml/min.
圧力 7 kg/cm²
溶出液 PBS (+)
吸収波長 280 nm
注入量 MFPの0.1%水溶液を5 µl (=5 µg)
温度 室温

【0022】

(9) UV照射耐性

MFP希釈水溶液に室温下、24時間紫外線を照射し、その安定性を評価した。

。

UV-A及びUV-Bに対しては、そのUV吸収能に全く変化が認められず極めて安定性が高い。一方、UV-C照射においては、特異的な現象が観察された。即ち、HPLCスペクトルでは、分解を示唆する様な大きな変化は何ら認められず、UV吸収能には、一般的にその吸収能が増大し、特に、長波長側でその増加率が大きかった。

図6にUV-A、図7にUV-B、図8にUV-C照射の結果を示す。

(10) 電子線照射応答性

日本電子(株)社製電子顕微鏡でMFP粉末塗布面に2.0kVの電子線を照射し、その発光性を観察した。その結果、430nmに極大を有する600nmに亘る非常にブロードな発光が認められた。

図9にそのチャートを示す。この事実は、MFPがカソードルミネッセンス機能を有することを示すものである。

【0023】

実施例2

(MFP水溶液のUVC照射によるUVPの調製)

1) UVC照射反応

アルカリ反応液を脱塩し分子量1万以下をカットした限外濾過液を固形分濃度2%に調製して、下記のUVC照射反応装置に仕込み、除熱しながら室温下で60時間光化学反応を行った。

- ・紫外線照射ランプ : 冷陰極殺菌ランプQCGL-5W (岩崎電気(株)製)
波長 UVC80% (含、180nmを20%)
照射強度 35 μ W/cm² ; 5cm
 800 μ W/cm² ; 1cm
- ・反応装置 : 反応液を入れたガラスビーカーに紫外線ランプを直接挿入し、マグネチックスターラーで攪拌する。ビーカーを外部冷却する。

【0024】

2) 反応終了液の処理

セライト濾過後、常法通り、濃縮・凍結乾燥して水溶性ケラチン誘導体II (U

V P) 粉末が収率 84 % で得られた。

3) U V P の特性値の測定

(1) 分子量分布

図 10 に水系 G P C スペクトルを示した。原料 M F P と類似の分子量分布パターンを示すことが判る。尚測定装置及び条件は、前述の通り。

(2) アミノ酸組成

表 4 に示した。原料 M F P に類似の組成である。

【0025】

【表 4】

Amino acid	U V P	羽毛 (羽枝部)
Lysine	0.6	1.0
Histidine	0.1	0.4
Arginine	3.1	6.5
Tryptophan	0.1	0.3
Asparatic acid	6.5	6.1
Glutamic acid	11.1	10.1
Serine	6.6	11.4
Threonine	2.4	5.3
Tyrosine	2.0	1.8
Glycine	7.7	5.2
Alanine	4.1	3.6
Valine	6.0	7.2
Isoleucine	4.0	5.0
Leucine	8.3	7.5
Phenylalanine	5.5	5.0
Proline	10.0	11.0
Cystine	0.3	9.6
Methionine	0.5	1.1
Lanthionine	5.3	0
合 計	84.2	98.1

【0026】

(3) 紫外線吸収能 ; 測定法は実施例1の6)に同じ

【0027】

【表5】

UV 波長	A (365nm)	B (312nm)	C (254nm)
対 照	1 . 2	0 . 5	0 . 1
MFP			
濃 度 (wt/v %)	0 . 3 8	0 . 1 7	0 . 0 8

【0028】

UV-A、UV-B、及びUV-Cの吸収能が改善され、特に、実用上有用なA及びBの吸収能が顕著に向上する。

【0029】

(4) IR吸収スペクトル

図11に示した。原料MFPに類似のスペクトルが得られた。

(5) 耐熱性

図12にその示差熱分析チャートを示した。MFPと同等レベルの耐熱性を示している。

(6) 融点／分解点

示差熱チャートから、融点が195℃で、分解温度は231℃である。

【0030】

(7) 溶解特性

水に極めて良く溶け、油にも僅かに溶ける、両親媒性を有する。

(8) 蛋白質分解酵素耐性

UV P 1mg / 1ml 10mM Tris-HCl (pH 7.5) にprotei

nase K 6mUと1MCaCl₂ 10 μ lを加え、37℃、90分間強力な消化反応を行った。反応終了液を下記条件でHPLCに供し図13のチャートを得た。

このチャートは、UVPの基本骨格構造が強力な蛋白質分解酵素の基質にならないことを示唆している。対照の牛血清アルブミンは完全に消化される。

— HPLC条件

装置本体 : HITACHI HPLC System ; ポンプ L-6200、
検出器 UV-VIS L-4250
カラム : Superdex 200 HR 10/30 (Pharmacia)
測定条件 : 流速 0.5 ml/min.
圧力 7 kg/cm²
溶出液 PBS (+)
吸収波長 280 nm
注入量 UVPの0.1%水溶液を5 μ l (=5 μ g)
温度 室温

【0031】

(9) 紫外線照射応答性

a) UVC照射応答性

0.1%MFP水溶液を1ml石英セルに入れ、室温下UVCを60 μ W/cm²で1時間照射し、直ちにHPLCに供した(測定条件は上記に同じ)。図14チャート中の2)に示した様に、1)の無処理MFPとは、その主ピークが完全に消滅した全く異なるスペクトルである。しかし、5分間静置後のスペクトル3)がやや乱れたパターンを示し、更に2時間静置後のスペクトル4)では、完全に復元したスペクトルが得られ、再度15分間同一条件でUVCを照射しても、そのスペクトルには何ら変化を与えない。

この結果は、MFPの異性体様のUVPはUVC照射耐性を有することを示唆している。

b) 紫外線照射応答性

0.25% (w/v) UVPにUV-A, -B及び-Cを照射して、その蛍光

スペクトルを測定した。

その結果を図15に示した。UVAの照射では、450 nm (極大) と750 nm (強)、UVBの照射で、410 nm (極大) と640 nm (中) そしてUV Cの照射により370 nm (極大) と680 nm (中) に、各々発光が観測された。

この結果は、UVPが紫外線で励起され、フォトルミネッセンスを惹起することを示している。

【0032】

(10) 電子線照射応答性

電子線の照射には、日本電子(株)社製の電子顕微鏡(SEM)を、スペクトル測定はこれにフォトン検出系と分光装置をセットして、カソード・ルミネッセンス測定系とした。

UVP粉末をサンプルステージに粘着テープで固定し、ステージホルダーにセット後、1時間真空引きし、検出器を-30℃に冷却して2.0 kVの電子線を照射した。照射電子線を-0.4 nAに設定してスペクトルの測定を行った。そのスペクトルを図9に示した。

この結果は、UVPが電子線により励起され、カソード・ルミネッセンスを惹起することを示している。

【0033】

<MFP/UVP間の構造変換とその特性発現との相関関係に関する考察>

詳細は模式的に図16に示した。原料羽毛が多点架橋(高含量のシスチン残基)の超ラセン(三重鎖)構造を基本構成要素としていることから、MFPは複合化多環状ペプチド構造を成していると考えることが出来る(図中では、単環として単純化)。天然の環状ペプチドのイオノフォア(ionophore)は両親媒性的に挙動することは良く知られている事実であり、又近年になって合成環状ペプチド類が両親媒性、蛋白質分解酵素耐性、加水分解耐性を有することは報告されている。

原料羽毛はアルカリで容易に水溶化(ペプチド結合の加水分解)し、数十kDaの水溶性ケラチン誘導体に変換されてMFPを生成するが、一度生成したMFP

Pが強いアルカリ加水分解耐性を示す。このことはMFPがある種の機能性ドメインであることを示唆し、これ以上は分解されないと考えられる。

ところが、UVC特異的に、その照射によって不可逆的な構造変換を惹起してUVPを生成するが、一度生成したUVPは、その独特な励起緩和作用である蛍光発光によって、UVC照射耐性のみならず、より強力な電子線照射に対しても、可視光を発光して受けた高エネルギーを緩和し、耐性を示す。

この10～20 kDaと推定される羽が内在化している機能発現構造中心ドメイン、が鳥類の超高空飛翔能力ー超苛酷空間からの防御と該高エネルギーからの生命維持に必要なエネルギーの吸収という、正に“一石二鳥”、を可能とする自然の巧みな仕組みであると言えるかも知れない。

【0034】

実施例3

(撥水性試験)

MFPとそのカット低分子量フラクション(実施例1の2の4)) UK-10 フィルター透過液) 及びUVP、各々の1%水溶液に、ミクロスライドガラス(材質:クラウンガラス)を2分間侵漬後、室温と50℃の、各々の温度で乾燥させ、更に、これを水道水で十分にブラシ洗浄したものと無洗浄のものに二分し、各試料毎に4種類の検体プレートを調製した。

検体プレート表面にイオン交換水を滴下し、形成水滴の接触角を協和界面科学(株)製の接触角計CA-DTで測定した。結果を表6に示した。

対照プレートの接触角が11～14°に対し、MFPとUVP塗布ガラスの水道水ブラシ洗浄検体プレート群の接触角は、各々23～35°の範囲に入り、明らかに有意に大きく、MFP及びUVPは、共に撥水効果を示すことが判明した。

一方これと対応する無洗浄検体プレート群の接触角は対照プレートと同等乃至はそれ以下と小さく、逆に親水効果を示した。又、カット低分子量フラクション(低分子品)塗布ガラスの洗浄及び無洗浄検体プレート群は、何れも親水効果を示し、撥水効果の発現には分子量の大きいことが必要であることが判明した。

【0035】

【表 6】

試験No	溶液名	乾燥温度	洗浄有無	接触角度 (単位:°)		
1	無処理			11	12	14
2	MFP	常温	無し	9	11	11
3		50°C	無し	14	12	12
4		50°C	有り	29	35	34
5	UVP	常温	有り	25	34	34
6		常温	無し	12	6	6
7		50°C	有り	32	26	26
8	低分子品	50°C	無し	12	12	7
9		常温	無し	9	5	6
10		50°C	無し	4	3	4
11		50°C	有り	12	14	14

【0036】

実施例 4

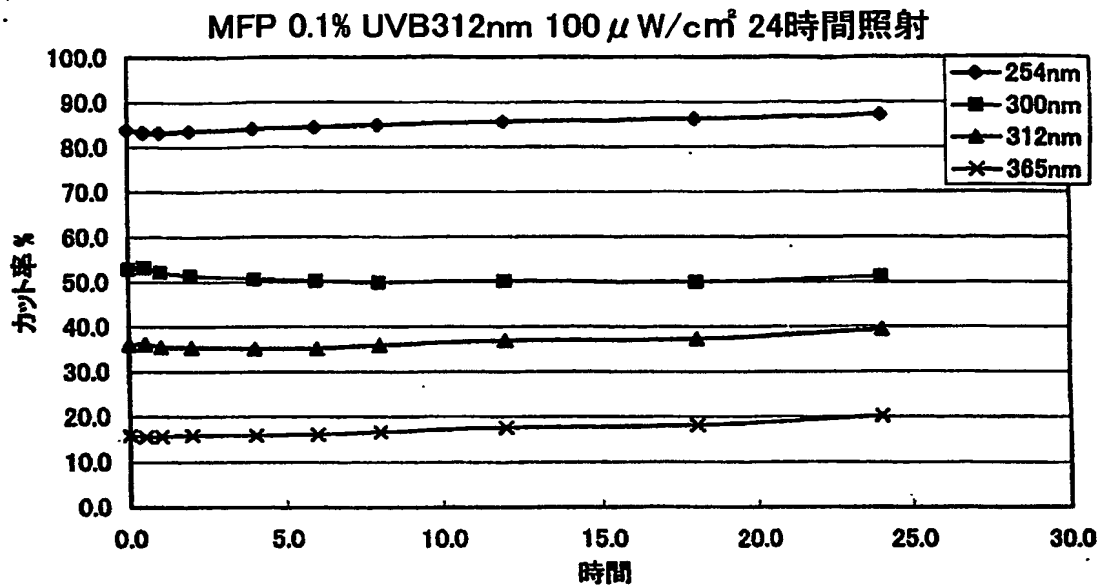
(材料耐候性改善試験)

汎用ポリプロピレン100部に、市販フェノール系酸化防止剤0.05部、市販リン系酸化防止剤0.05部、市販金属石鹸0.05部を添加した対照区(試験片A)、これをベースに、MFP0.15部添加区(試験片B)、UVPの0.05部添加区(試験片C)及び0.15部添加区(試験片D)、陽性対照として市販紫外線吸収剤0.15部添加区(試験片E)、各々を設定し、これら各処方物を加工造粒機でペレット化後射出成形機で厚さ2mmのシートを試作、試験片とした。

各試験片を促進耐候試験機(スガ試験機(株)製、サンシャインスーパーロングライフウエザーメーター)にセットして所定の2千時間耐候性試験を実施した。その結果を表7に示した。MFPとUVP及び市販紫外線吸収剤添加シートは、何れも対照区に比べて、着色性が顕著に小さく、大幅な耐候性改善が認められた。特に、UVP0.15部添加区は、表面劣化が全く認められず、試験開始前と同等であった。

【0037】

【表 7】



【0038】

実施例 5

(紫外線吸収剤の評価試験)

MFP 及び UVP は、本発明の結果、下記の特異性を有することが明らかにされ、これらは従来の紫外線吸収剤にはその例を見ない高い費用対効果を有するものと評価出来る。

- ・ UV-A、UV-B、及び UV-C の全波長帯を吸収出来る。
- ・ 蛍光発光による吸収エネルギー緩和作用を有し、補助剤を必要としない単剤で良い。
- ・ 吸収持続性・照射耐久性が大きい。
- ・ 熱安定性が良い。
- ・ 化学的な安定性が高い。
- ・ 加水分解耐性が高い。
- ・ UVC や電子線等の高エネルギー波照射に安定。

- ・ 既存製品にはない、水溶性が高く無色・透明、且つ親油性という特徴を有する。
- ・ UVケア向け紫外線吸収剤としての以下の特性を有する；
 - － 発生学上、皮膚と羽毛は同一性を有し皮膚及び毛髪との親和性が大きい。
 - － 両親媒性であるため皮膚及び毛髪との馴染みが良く、処方性が極めて良い。
 - － 生体組織由来の蛋白質誘導体であり安全で安心感を与える。
- ・ 原料は資源循環性を有する。
- ・ 原料は再生産され、供給安定性が高い。

【0039】

実施例 6

(発砲性試験)

〇〇便覧p163の7. 4. 1 Ross & Miles法に準拠して、MFP水溶液の起泡能を測定した。対照には市販製品のノニルフェノール10エトキシレートを提供した。

【0040】

【表8】

測定条件			起 泡 性 (泡の量 mm)	
濃度 (%)	温度	試 料	直 後	5 分 後
0.1	室温	MFP	98	73
		対 照	123	55
0.2	室温	MFP	167	134
		対 照	160	69

【0041】

MFPは、既存品に比べ、泡立ちでは同レベルではあるが、泡安定性においては優れている。

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、水溶性単剤で吸収波長帯が広く、持続性、安全性と皮膚及び毛髪親和性が高い処方性に優れた、抗UVスキンケア・ヘアーケア・基礎化粧品用紫外線吸収剤、並びに洗濯助剤向け紫外線吸収剤を提供出来る。又、合成樹脂等の有機材料等の、天然蛋白質系で生態系に優しく費用対効果が高い単剤の耐候性改善剤が提供される。更に、UV-Cや電子線などの高エネルギー波の照射によって蛍光発光する機能を活用して新しい有機系発光基材が提供される。

そして、本発明の水溶性ケラチン誘導体は、安全性と環境適合性の高い完全水系処方の新しい撥水剤、及び発泡剤用の基剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

分子量分布の測定結果を示す。

【図2】

IRチャートを示す。

【図3】

耐熱特性を示す。

【図4】

UV吸収能を示す。

【図5】

HPLCスペクトルを示す。

【図6】

UV-A照射の結果を示す。

【図7】

UV-B照射の結果を示す。

【図8】

UV-C照射の結果を示す。

【図9】

電子線照射応答性を示す。

【図10】

分子量分布を示す。

【図11】

I R吸収スペクトルを示す。

【図12】

示差熱分析チャートを示す。

【図13】

H P L Cチャートを示す。

【図14】

U V C照射応答性を示す。

【図15】

紫外線照射応答性を示す。

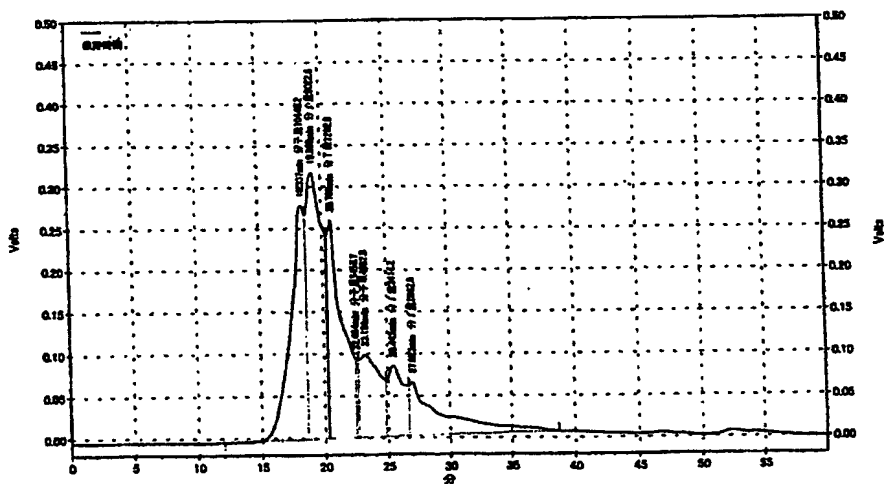
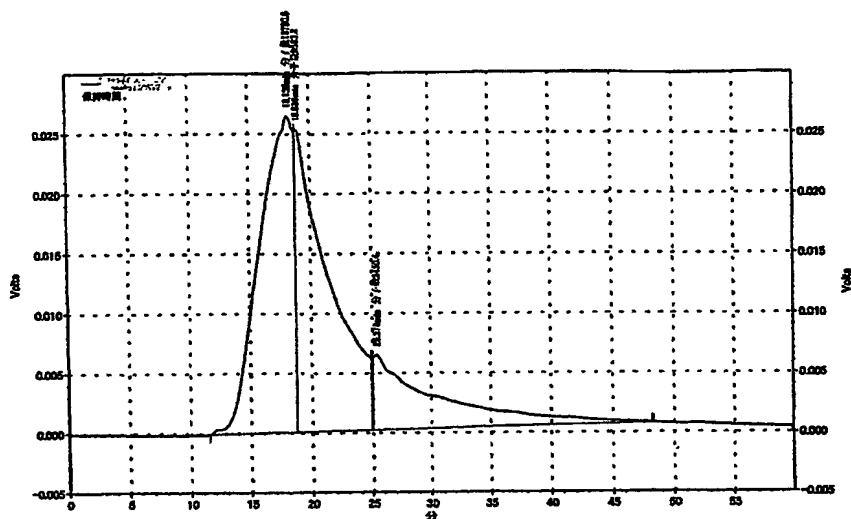
【図16】

M F P / U V P間の構造変換とその特性発現との相関関係を模式的に示す。

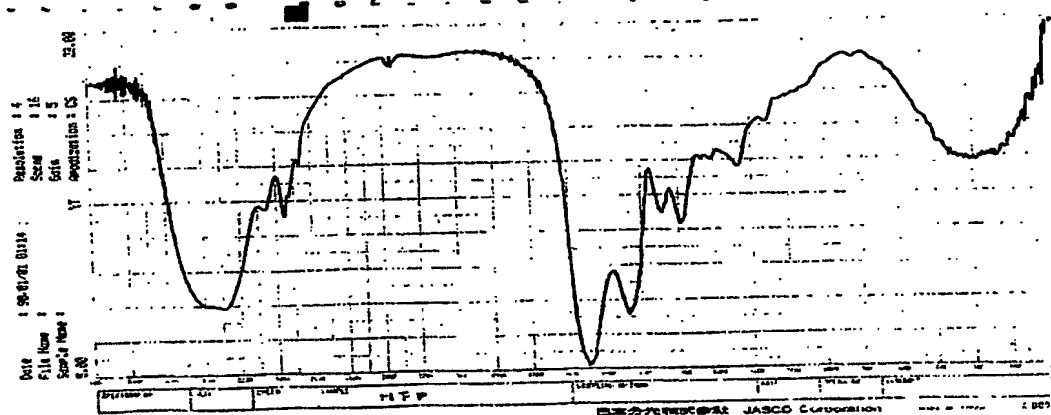
【書類名】

図面

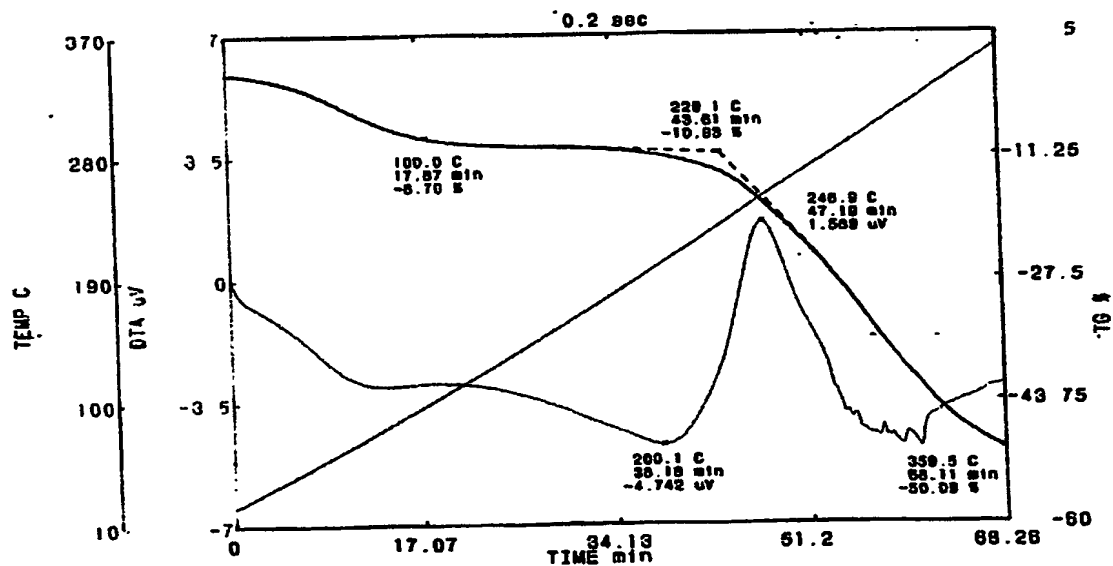
【図1】



【図2】

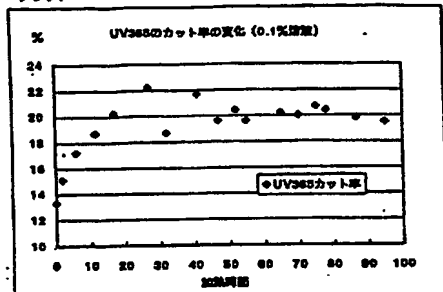


【図3】



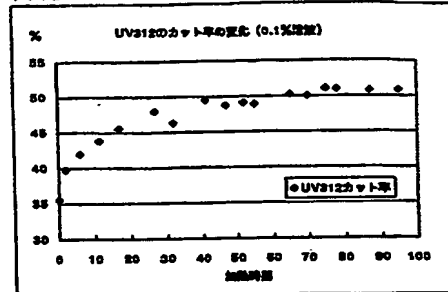
【図 4】

グラフ1

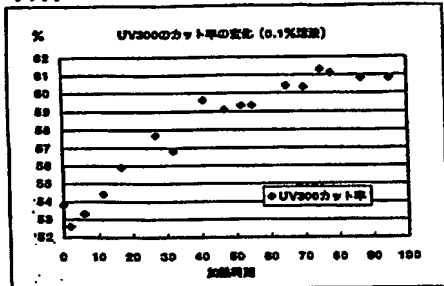


グラフ2

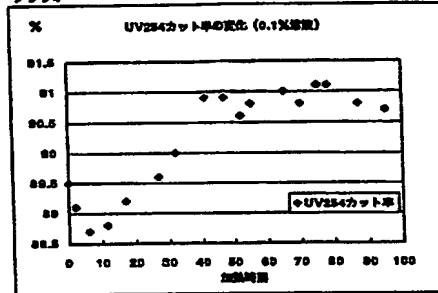
p.5/p.11



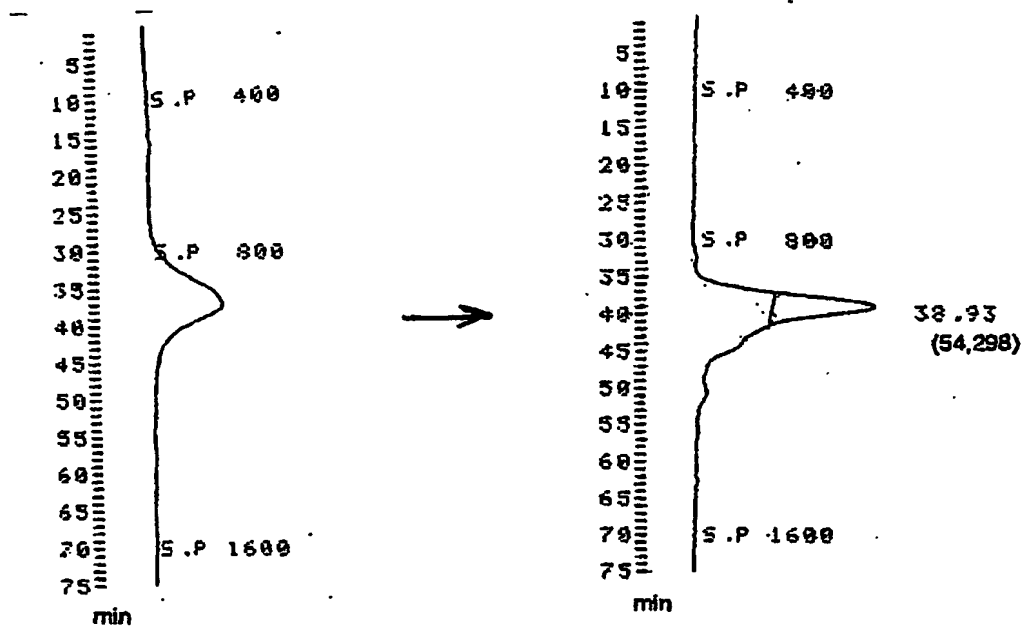
グラフ3



グラフ4



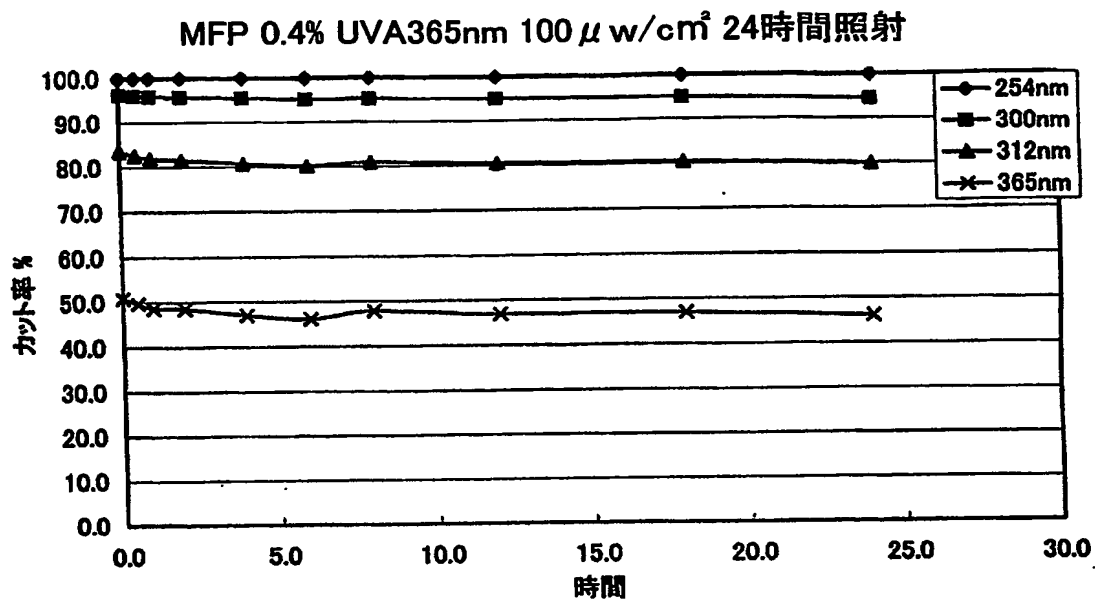
【図 5】



対照 (無処理)

アルカリ処理

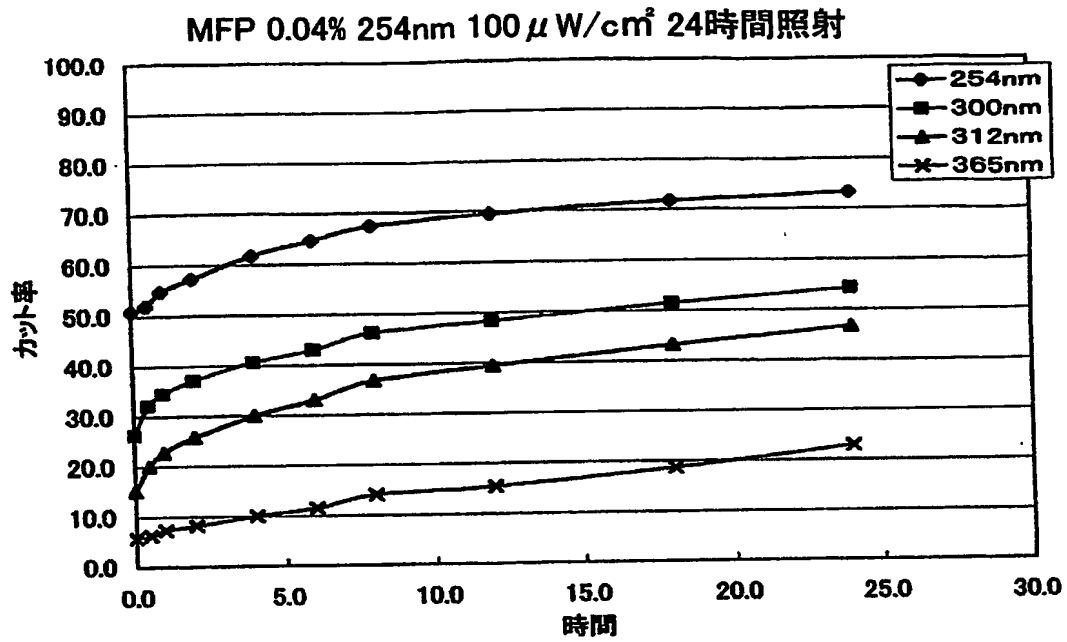
【図 6】



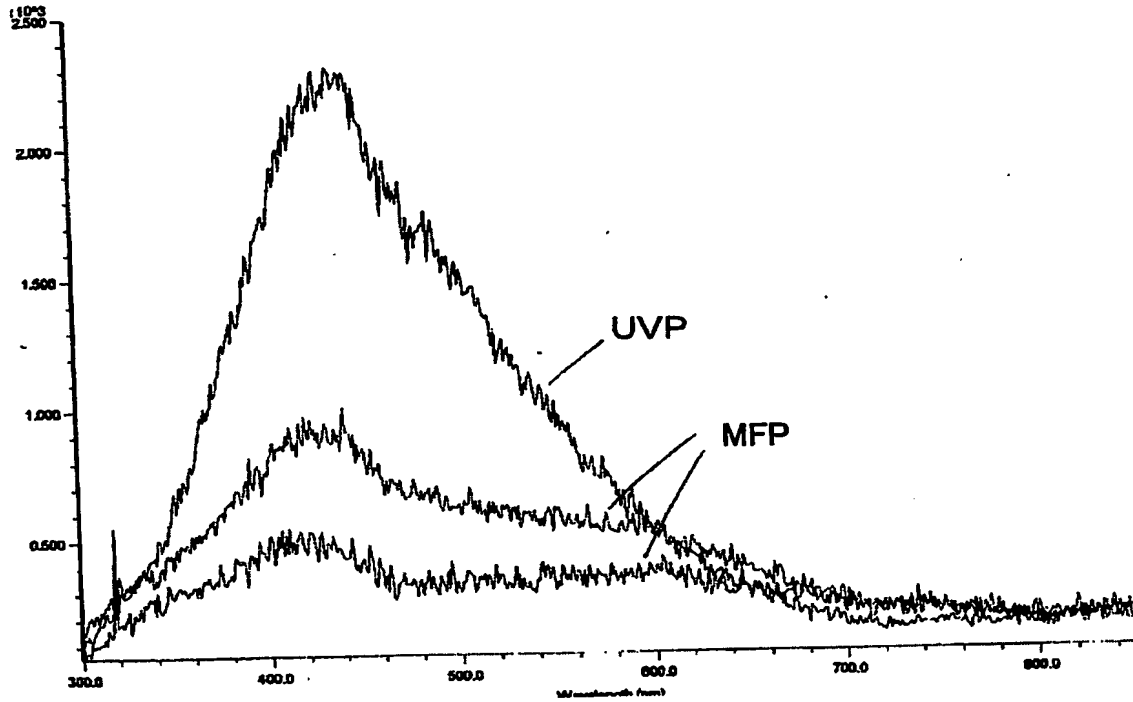
【図 7】

配合基材	試験片A	B	C	D	E
無添加	○				
MFP		0.15			
UVP			0.05		
UVP				0.15	
市販品					0.15
初期黄色度					
Y. I. 値	3.56	12.05	6.33	13.12	4.55
2000時間					
後黄色度					
Y. I. 値	20.15	13.22	7.85	14.02	10.43
概観	ひび割れ	小ひび割れ	ひび割れ	変化ナシ	小ひび割れ

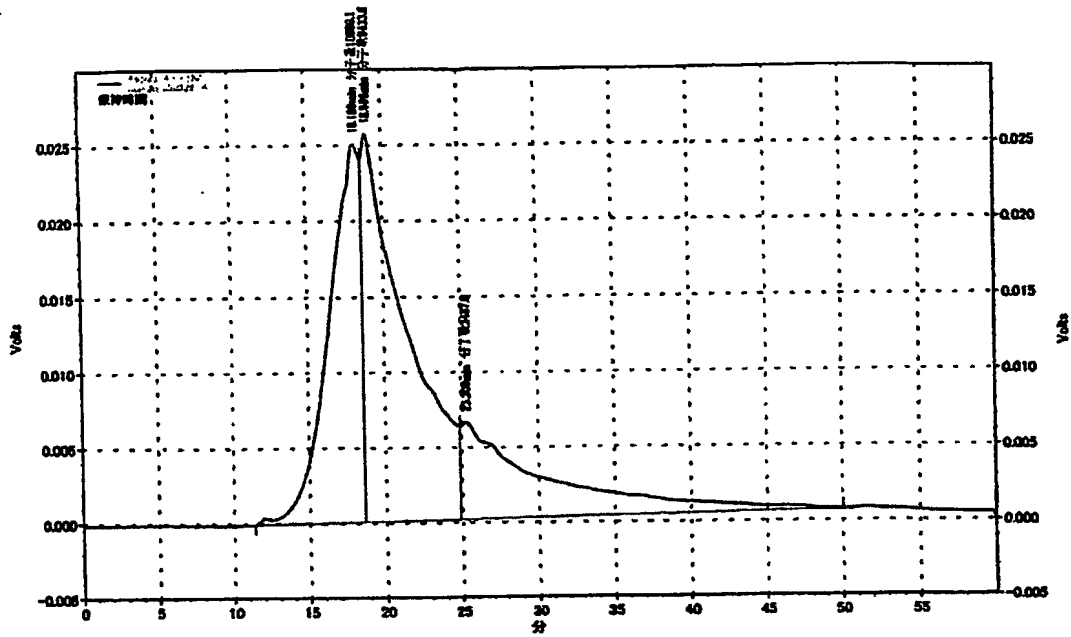
【図 8】



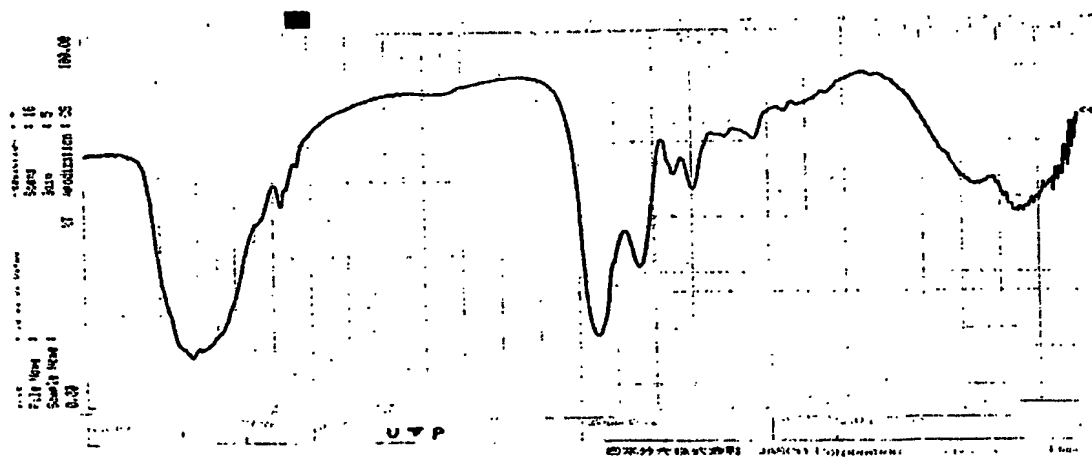
【図 9】



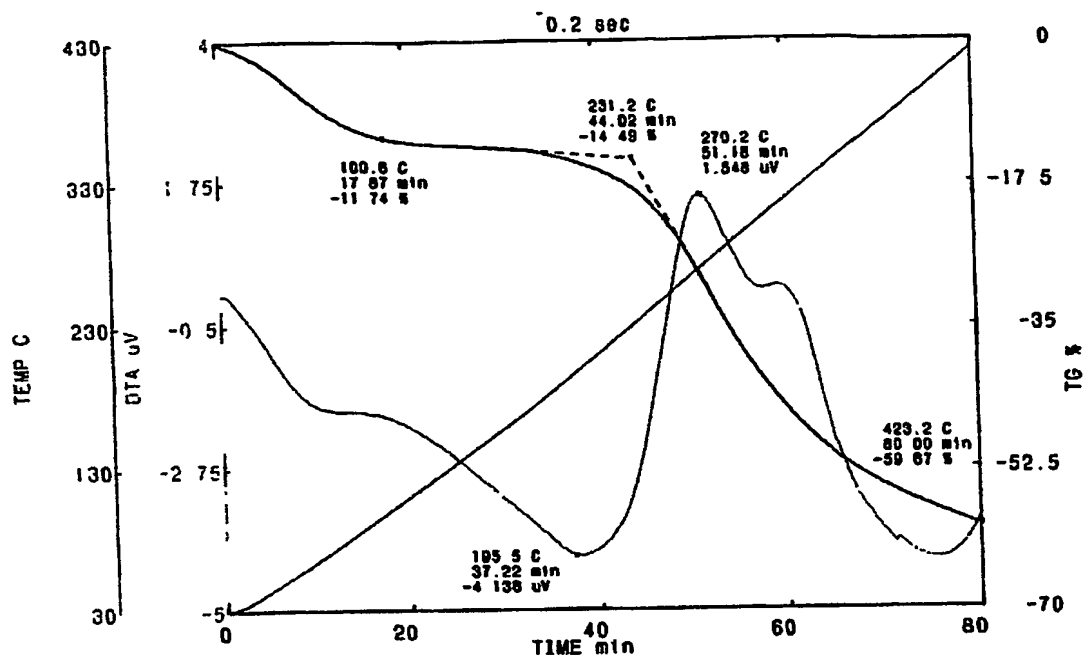
【図 10】



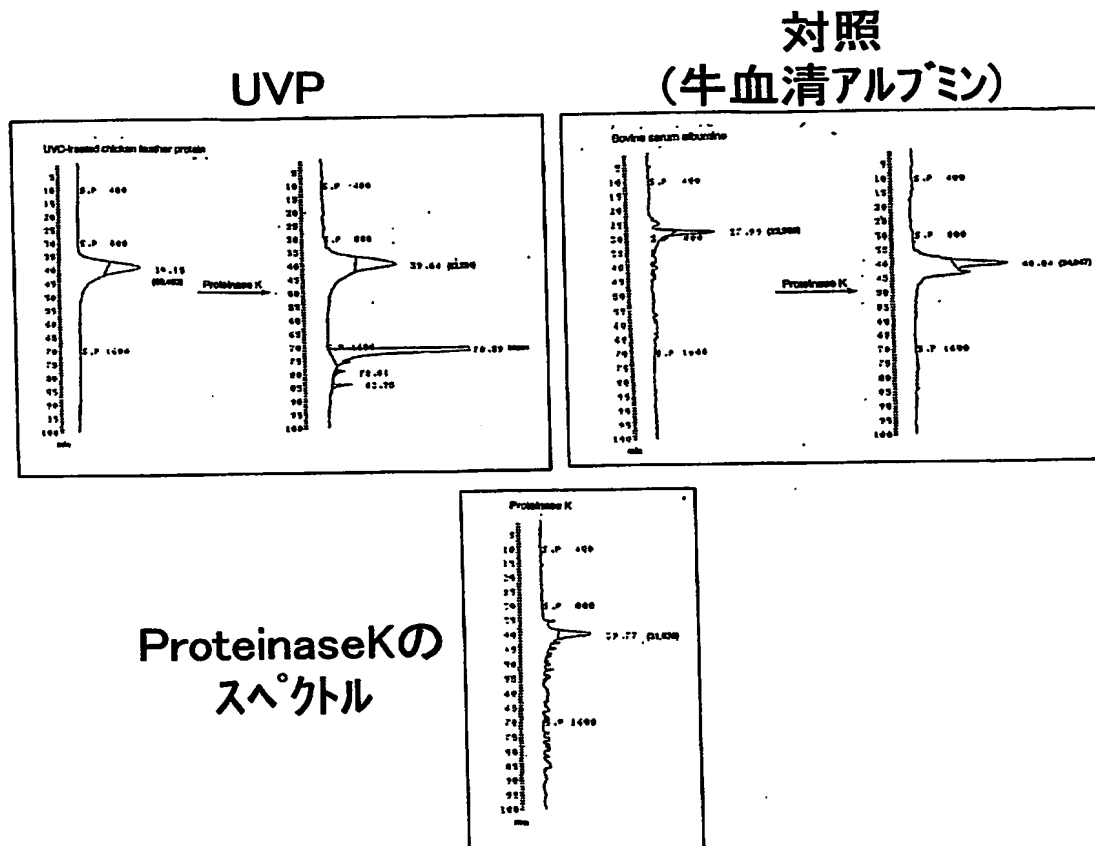
【図 11】



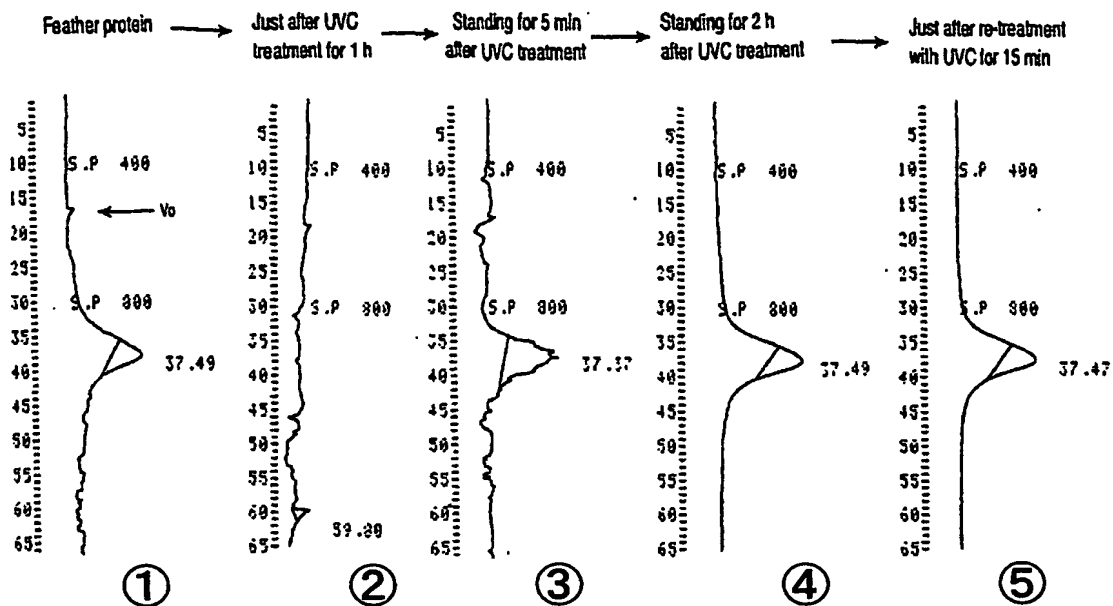
【図 12】



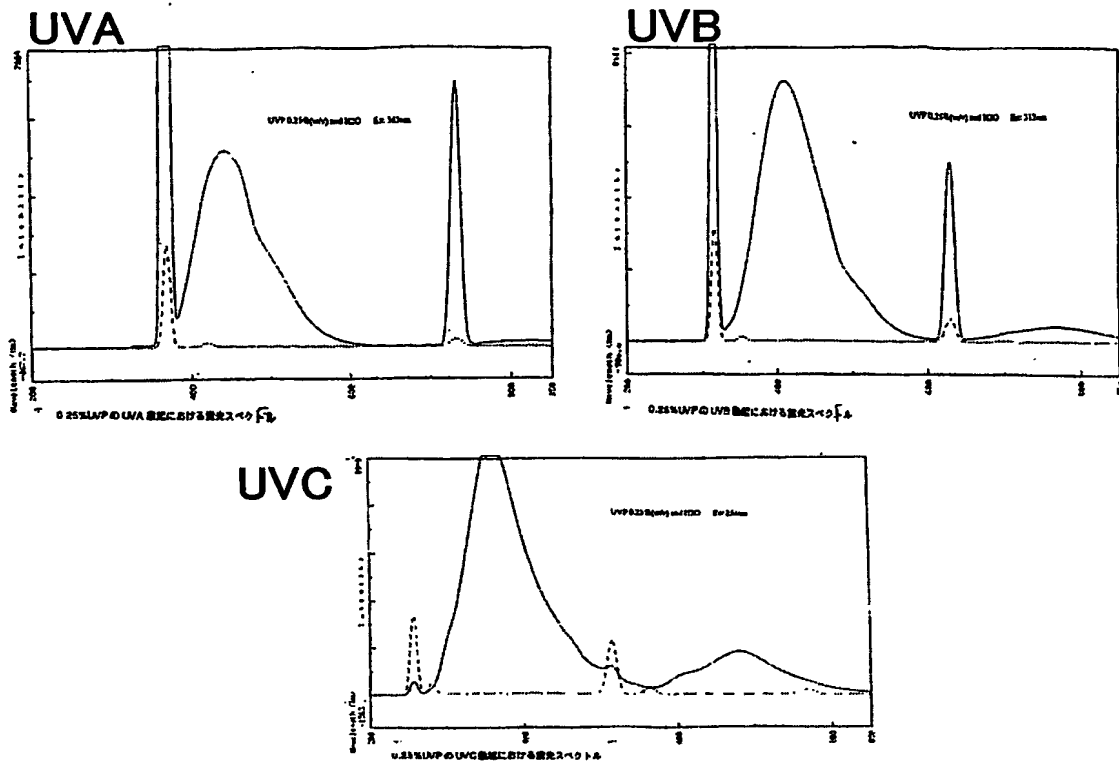
【図13】



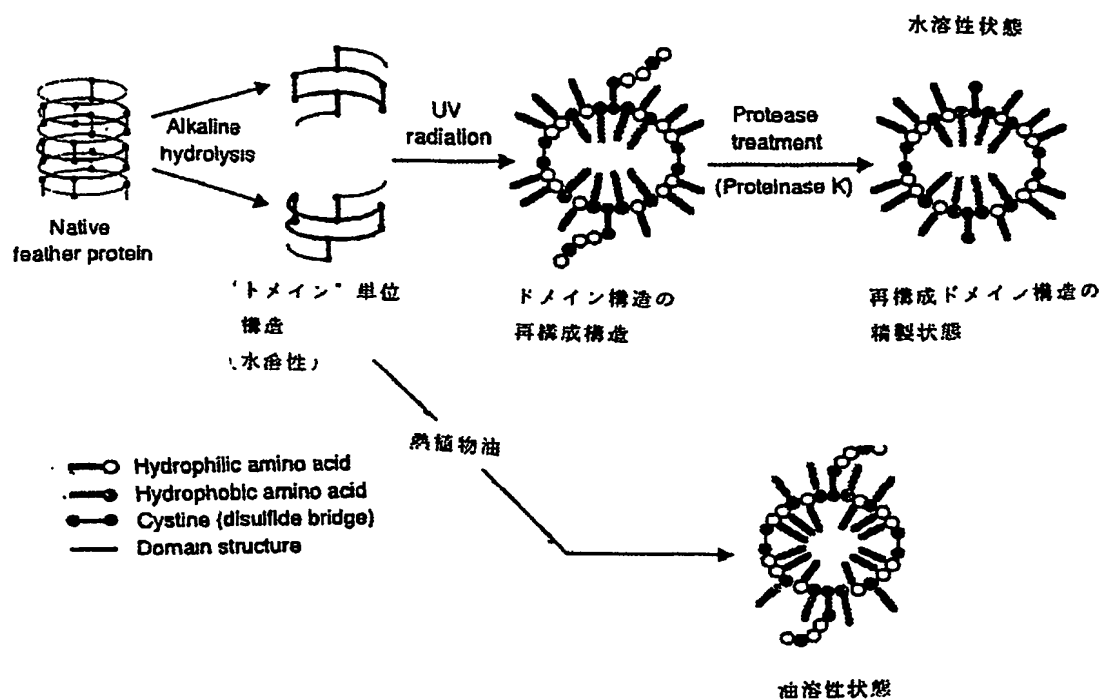
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新しい水溶性ケラチン誘導体とその用途を提供する。

【解決手段】 羽毛のアルカリ処理による水溶性ケラチン及びその改質ケラチンにより以下の有用な材料を提供する；（１）高エネルギー波吸収剤、（２）発光基材、（３）材料の耐候性改善剤、（４）撥水剤、（５）発泡剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 5 9 4 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 9 9 0 4 6 2 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 4 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都町田市南大谷 1 3 9 8 - 8

氏 名

有限会社梅田事務所

構造および電極については、上記実施例 1 と同様にして作製した。

【0089】

(実施例 5)

本実施例においては、GaN 基板裏面にファセット面を有する突起部を、実施例 2 と同様の手法により ICP ドライエッチングにより設けた。なお、エッチングガスとしては、塩素ガスを使用し、エッチング時間は 20 分間とした。

【0090】

得られた突起部のファセット面と n 型 GaN 基板の面とのなす角度は 10 度であり、突起部の高さは $1\ \mu\text{m}$ であった。また、n 型 GaN 基板の N 面における突起部の占める面積の比率は 40% であり、n 型 GaN 基板の N 面における突起部の数は 1 cm^2 あたり 5×10^5 個であった。その他の素子構造および電極については、上記実施例 1 と同様にして作製した。

【0091】

(実施例 6)

本実施例においては、GaN 基板裏面にファセット面を有する突起部を、実施例 2 と同様の手法により ICP ドライエッチングにより設けた。なお、エッチングガスとしては、塩素および酸素の混合ガス（塩素：酸素 = 90 : 10（体積比））を使用し、エッチング時間は 5 分間とした。

【0092】

得られた突起部のファセット面と n 型 GaN 基板の面とのなす角度は 30 度であり、突起部の高さは $0.1\ \mu\text{m}$ であった。また、n 型 GaN 基板の N 面における突起部の占める面積の比率は 30% であり、n 型 GaN 基板の N 面における突起部の数は 1 cm^2 あたり 3×10^8 個であった。その他の素子構造および電極については、上記実施例 1 と同様にして作製した。

【0093】

(実施例 7)

本実施例においては、GaN 基板裏面にファセット面を有する突起部を、実施例 2 と同様の手法により ICP ドライエッチングにより設けた。なお、エッチングガスとしては、塩素および酸素の混合ガス（塩素：酸素 = 90 : 10（体積比

)) を使用し、エッチング時間は30分間とした。

【0094】

得られた突起部のファセット面とn型GaN基板の面とのなす角度は40度であり、突起部の高さは5 μ mであった。また、n型GaN基板のN面における突起部の占める面積の比率は10%であり、n型GaN基板のN面における突起部の数は1cm²あたり1 \times 10⁵個であった。その他の素子構造および電極については、上記実施例1と同様にして作製した。

【0095】

(実施例8)

本実施例においては、GaN基板裏面にファセット面を有する突起部を、実施例2と同様の手法によりICPドライエッチングにより設けた。なお、エッチングガスとしては、塩素ガスを使用し、エッチング時間は40分間とした。

【0096】

突起部のファセット面とn型GaN基板の面とのなす角度は40度であり、突起部の高さは30 μ mであった。また、n型GaN基板のN面における突起部の占める面積の比率は30%であり、n型GaN基板のN面における突起部数は1cm²あたり1 \times 10⁴個であった。その他の素子構造および電極については、上記実施例1と同様にして作製した。

【0097】

上記の実施例および比較例の窒化物半導体レーザ素子の作製条件および評価結果を表1にまとめた。

【0098】

【表1】

突起部形成方法	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例
	溶液エッチング(リン酸: 硫酸=1:1) 浸漬時間5分	ドライエッチング エッチング時間 20分	溶液エッチング(リン酸: 硫酸=2:1) 浸漬時間2分	溶液エッチング(リン酸: 硫酸=1:1) 浸漬時間8分	ドライエッチング エッチング時間 20分	ドライエッチング エッチング時間 5分	ドライエッチング エッチング時間 30分	ドライエッチング エッチング時間 40分	
突起部ファセット面と基板面とのなす角	60度	40度	60度	60度	10度	30度	40度	40度	—
突起部の高さ	10 μ m	1 μ m	1 μ m	20 μ m	1 μ m	0.1 μ m	5 μ m	30 μ m	—
突起部の占める面積比	30%	40%	10%	1%	40%	30%	10%	30%	—
1cm ² あたりの突起部数	1 \times 10 ⁶	1 \times 10 ⁷	5 \times 10 ⁶	3 \times 10 ⁶	5 \times 10 ⁵	3 \times 10 ⁶	1 \times 10 ⁶	1 \times 10 ⁶	—
動作電圧(30mW)	4.5V	4.6V	6.3V	9.2V	8.1V	8.8V	7.8V	9.9V	10V

【0099】

実施例 1 および 2 のレーザ素子に電流注入をしたところ、30 mW の動作電圧は、それぞれ 4.5 V、4.6 V と非常に良好な電気特性が得られた。このように良好な電気特性が得られたのは、n 型 GaN 基板 101 の裏面に形成された突起部 113 が (000-1) 面以外の結晶面が露出したファセット面を有していることから、n 電極 110 の金属と n 型 GaN 基板 101 の GaN とがアロイ化し、その結果、十分な接触が確保されていることに因っていると考えられる。

【0100】

一方、GaN 基板裏面にファセット面を有する突起部が設けられていない比較例のレーザ素子においては、n 電極の金属と n 型 GaN 基板の GaN とがアロイ化せず、電極と基板との接触が不足している。30 mW の動作電圧は 10 V と高い値を示したのはこのことが原因であると推察される。

【0101】

また、実施例 1、実施例 3 および実施例 4 を比較すると、ウェットエッチングにおける処理時間によりレーザ素子の動作電圧および抵抗値が大きく相違することがわかる。これは、実施例 1 の GaN 基板の裏面においては、(000-1) 面以外の結晶面が露出したファセット面を有する突起部が十分に形成されている結果、電極と基板との接触が良好である。これに対し、実施例 3 および実施例 4 の動作電圧が実施例 1 に比べて高くなっている原因としては、実施例 3 および実施例 4 の GaN 基板の裏面においては、(000-1) 面以外の結晶面の面積が十分ではなく、電極と基板との接触が不足していることが考えられる。

【0102】

また、GaN 基板裏面に設けられる突起部の形状に関して、実施例 1、実施例 2、実施例 5 および実施例 6 を比較することにより、突起部のファセット面と基板面とのなす角は 30 度以上とし、突起部の高さが 0.1 μ m を越えるときに良好な結果が得られていることが分かる。このようにすることにより、安定的に (000-1) 面以外の結晶面を露出させることが可能となるものと推察される。

【0103】

さらに、GaN 基板裏面に設けられる突起部の数に関して、実施例 1、実施例 2、実施例 7 および実施例 8 を比較することにより、GaN 基板裏面における突

起部の占める面積比率が30%以上であり、1 cm²あたりの突起部数が1×10⁵以上であるときに良好な動作電圧が得られていることがわかる。これは、突起部の数がこのように制御されている場合、電極と基板との接触が十分に確保されている結果、良好な動作電圧が得られたものと考えられる。

【0104】

【発明の効果】

以上説明したように本発明においては、III族窒化物半導体基板の裏面に、突起部を設け、当該突起部を覆うように電極層を設ける構成を採っている。このため、剥離しにくく、かつ低抵抗な電極を備えたIII族窒化物半導体素子を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第一の実施例を示す構造図である。

【図2】

従来の技術によるレーザ素子の構造図である。

【図3】

従来の技術によるレーザ素子の構造図である。

【図4】

裏面に研磨処理のみを行ったGaN基板の光学顕微鏡写真である。

【図5】

裏面に研磨処理後、3分間のエッチング処理を行ったGaN基板の光学顕微鏡写真である。

【図6】

裏面に研磨処理後、5分間のエッチング処理を行ったGaN基板の光学顕微鏡写真である。

【図7】

裏面に研磨処理後、8分間のエッチング処理を行ったGaN基板の光学顕微鏡写真である。

【図8】

エッチング処理時間と六角錐型ピラミッド状突起部の密度との関係を示したグラフである。

【図 9】

GaN 基板の I-V 特性を示したグラフである。

【図 10】

GaN 基板裏面上の突起部の走査線型電子顕微鏡写真である。

【図 11】

GaN 基板裏面上の突起部の走査線型電子顕微鏡写真である。

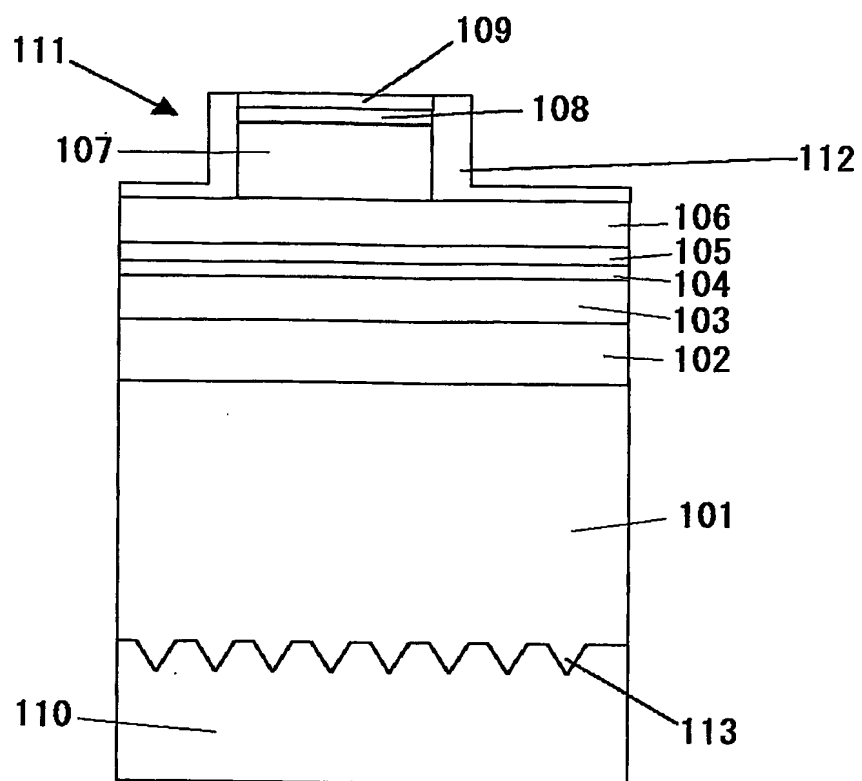
【符号の説明】

- 101 n 型 GaN 基板
- 102 n 型 AlGa_N クラッド層
- 103 n 型 GaN 光ガイド層
- 104 多重量子井戸構造活性層
- 105 p 型 AlGa_N 層
- 106 p 型 GaN 光ガイド層
- 107 p 型 AlGa_N クラッド層
- 108 p 型 GaN コンタクト層
- 109 p 電極
- 110 n 電極
- 111 リッジ構造
- 112 SiO₂ 膜
- 113 突起部
- 201 サファイア基板
- 202 GaN 膜
- 203 SiO₂ 膜
- 204 低転位密度領域
- 205 p 電極
- 206 Si ドープ n 型 GaN-ELOG 基板
- 207 Si ドープ n 型 In_{0.1}Ga_{0.9}N 層

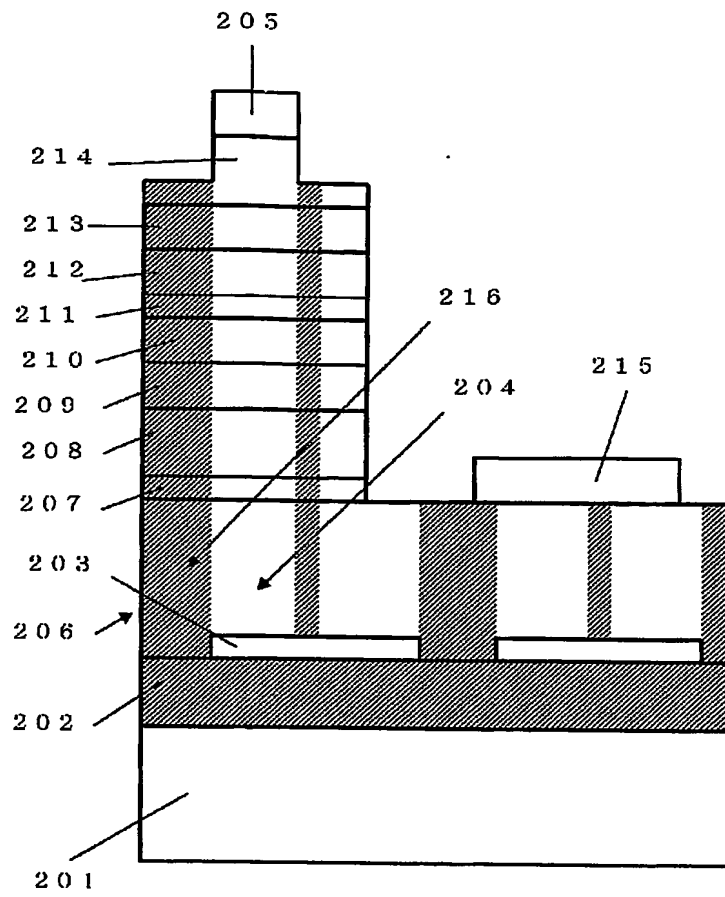
- 208 n型クラッド層
- 209 n型光閉じ込め層
- 210 多重量子井戸活性層
- 211 Mgドープp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ キャップ層
- 212 p型光閉じ込め層
- 213 p型クラッド層
- 214 p型コンタクト層
- 215 n電極
- 216 高転位密度領域

【書類名】 図面

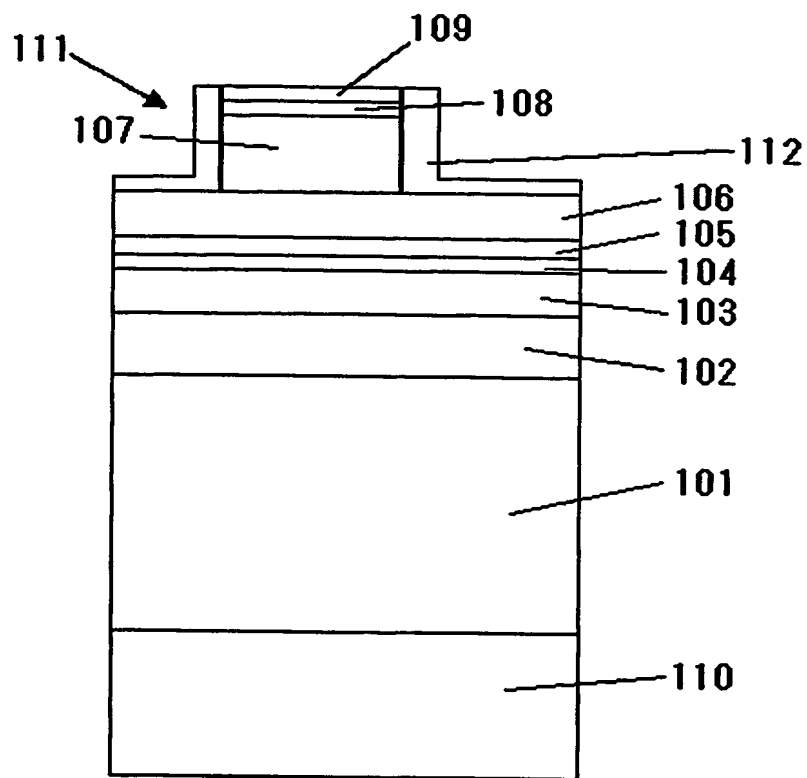
【図 1】



【図 2】



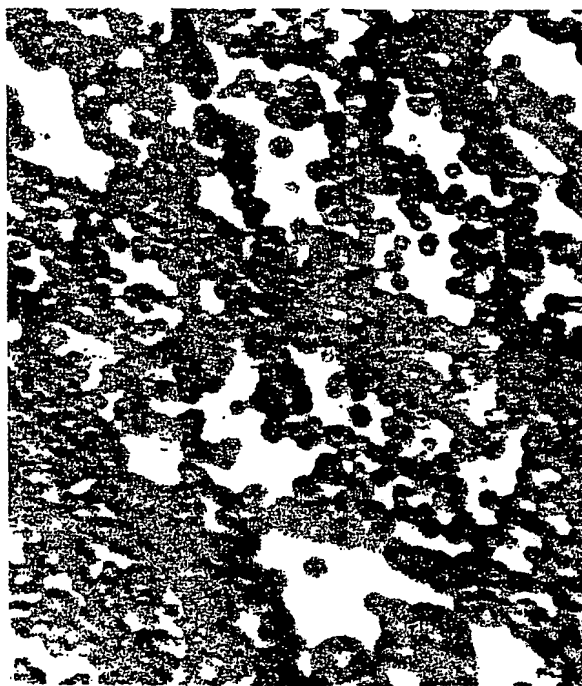
【図 3】



【図 4】



【図 5】

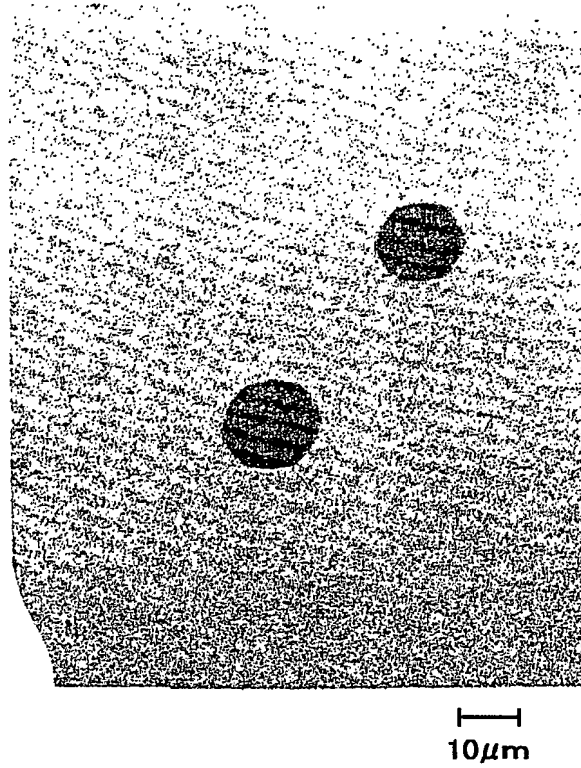


10 μ m

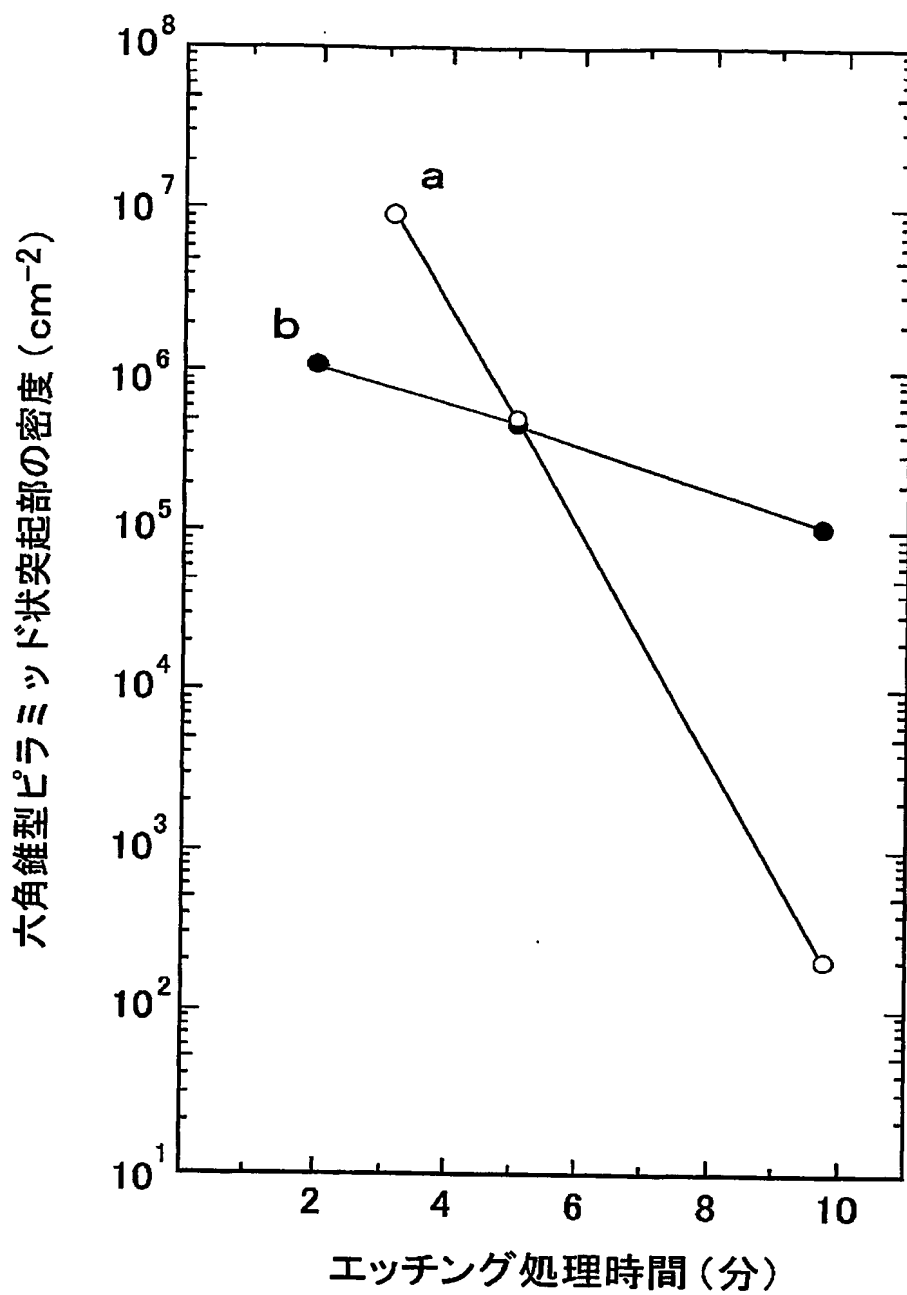
【図 6】



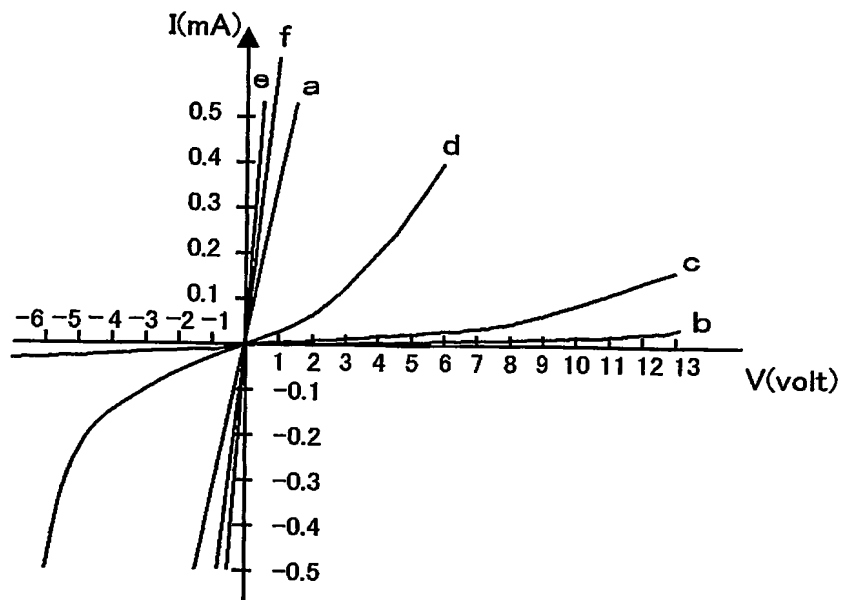
【図 7】



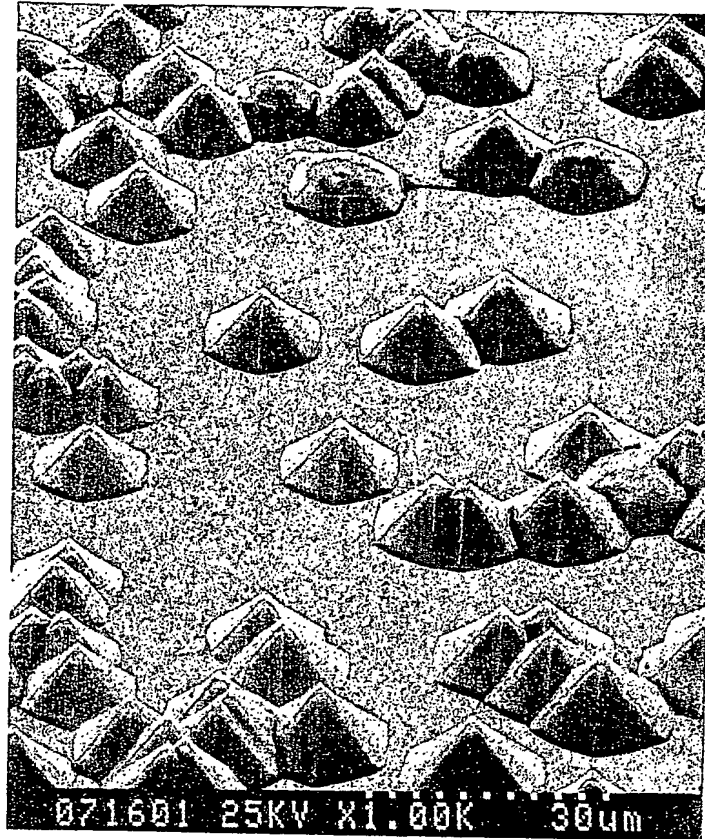
【図 8】



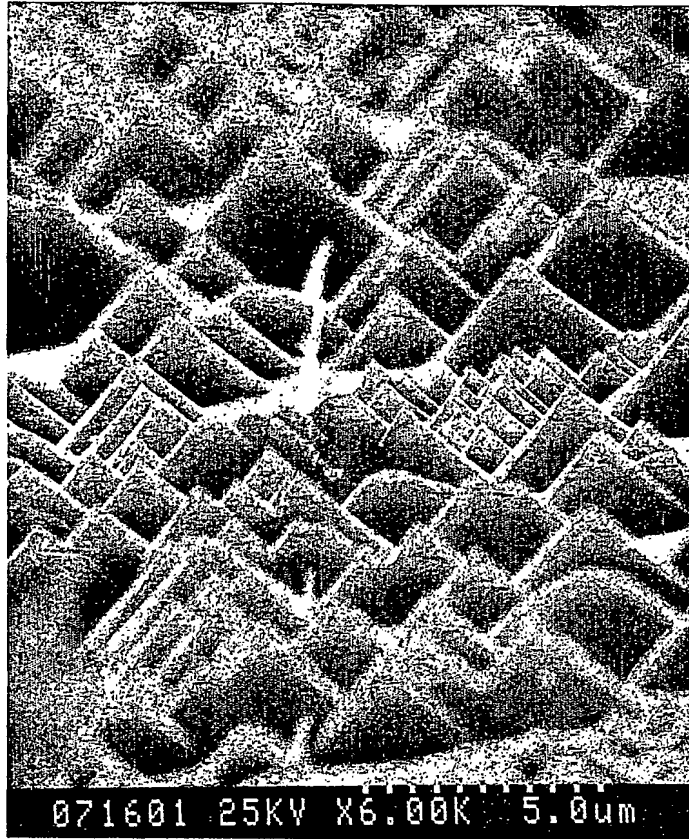
【図 9】



【図10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 III族窒化物半導体基板の(000-1)面上に、剥離しにくく、かつ低抵抗な電極を備えたIII族窒化物半導体素子を実現する。

【解決手段】 n型GaN基板101の(000-1)面上に、エッチングすることにより、(000-1)面以外の結晶面が露出したファセット面を有する突起部113を設ける。その後、Ti、Alをn型GaN基板101の(000-1)面上に蒸着させ、熱処理を行う。

【選択図】 図1

特願 2002-225342

出願人履歴情報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名

日本電気株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.